

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-330131

(43) 公開日 平成10年(1998)12月15日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 3 C 17/34

C 0 3 C 17/34

Z

B 0 1 J 35/02

B 0 1 J 35/02

J

B 6 0 R 1/06

B 6 0 R 1/06

M

// B 6 0 S 1/02

B 6 0 S 1/02

A

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平9-140297

(22) 出願日

平成9年(1997)5月29日

(71) 出願人 000000136

市光工業株式会社

東京都品川区東五反田5丁目10番18号

(72) 発明者 生方 勉

神奈川県伊勢原市板戸80番地 市光工業

株式会社伊勢原製造所内

(72) 発明者 宮下 喜好

群馬県前橋市石倉町5-20-7

(74) 代理人 弁理士 秋本 正実

(54) 【発明の名称】 親水性薄膜及びその親水性薄膜を使用した車両用ミラー並びにガラス製品

(57) 【要約】

【課題】 高耐摩耗性、高耐汚染性、高耐水性、暗闇での親水作用の持続性。

【解決手段】 二酸化チタン薄膜、又は二酸化チタンと金属化合物とで混成された薄膜からなる光触媒層4の表面に、金属化合物薄膜からなるトップ層5が積層される。この結果、金属化合物薄膜からなるトップ層5により、耐摩耗性、耐汚染性、耐水性が向上される。しかも、二酸化チタンと混成された金属化合物またトップ層5の金属化合物は、蓄水性物質であるから、光が当たなくても長時間親水作用が維持される。特に、二酸化チタン薄膜のみからなる光触媒層4であっても、暗闇での親水作用が長時間維持される。

【図5】

比較項目	本発明	従来品	従来品1	従来品2	従来品3	図5の発明
燃焼						
灰塵の付着	灰塵付24時間	81°	3°	4°	3°	7°
紫外線照射後の親水性	紫外線照射(400nm-700nm)後、10分経過後、20分経過後	12°	0°	0°	0°	0°
耐摩耗性	100回摩擦後	X	0°	0°	0°	X
耐汚染性	6.0mg/Lの汚染液を10分間照射後、10分経過後	67°	14°	13°	17°	14°
親水性維持時間	暗闇状態で10分経過後、60℃-90℃	19分18秒	7分27秒	7分27秒	7分27秒	18分20秒
耐水性	50℃-90℃	X	0°	0°	0°	X
耐熱性	50℃-90℃	X	0°	0°	0°	X

○：親水の持続性、高耐水性
X：親水の持続性、高耐水性

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光触媒層と、前記光触媒層の表面に積層された金属化合物薄膜からなるトップ層とを備えたことを特徴とする親水性薄膜。

【請求項2】 ガラス基材と、前記ガラス基材の一面に積層された反射膜と、前記ガラス基材の他面に積層された光触媒層と、前記光触媒層の表面に積層された金属化合物薄膜からなるトップ層とを備えたことを特徴とする車両用ミラー。

【請求項3】 ガラス基材と、前記ガラス基材の一面に積層された反射膜と、前記ガラス基材の他面に積層されたベース層と、前記ベース層の表面に積層された光触媒層と、前記光触媒層の表面に積層された金属化合物薄膜からなるトップ層とを備えたことを特徴とする車両用ミラー。

【請求項4】 ガラス基材と、前記ガラス基材の表面に積層された光触媒層と、前記光触媒層の表面に積層された金属化合物薄膜からなるトップ層とを備えたことを特徴とするガラス製品。

【請求項5】 ガラス基材と、前記ガラス基材の表面に積層されたベース層と、前記ベース層の表面に積層された光触媒層と、前記光触媒層の表面に積層された金属化合物薄膜からなるトップ層とを備えたことを特徴とするガラス製品。

【請求項6】 前記光触媒層は、二酸化チタン薄膜からなることを特徴とする請求項1、2、3、4又は5に記載の親水性薄膜及びその親水性薄膜を使用した車両用ミラー並びにガラス製品。

【請求項7】 前記光触媒層は、二酸化チタンと1種又は2種の金属化合物で混成された薄膜からなることを特徴とする請求項1、2、3、4又は5に記載の親水性薄膜及びその親水性薄膜を使用した車両用ミラー並びにガラス製品。

【請求項8】 前記トップ層は、単独又は複数又は混成の金属化合物薄膜からなることを特徴とする請求項1、2、3、4又は5に記載の親水性薄膜及びその親水性薄膜を使用した車両用ミラー並びにガラス製品。

【請求項9】 前記トップ層は、膜厚が約10～30nmの二酸化ケイ素薄膜からなることを特徴とする請求項1、2、3、4又は5に記載の親水性薄膜及びその親水性薄膜を使用した車両用ミラー並びにガラス製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、曇止め、水による油污れの洗浄、降雨によるセルフクリーニング等の作用（以下、親水作用と称する）を有する親水性薄膜であって、二酸化チタン薄膜、又は二酸化チタンと金属化合物とで混成された薄膜からなる光触媒層を用いた親水性薄膜、及びその親水性薄膜を使用した車両用ミラー並びにガラス製品に係り、特に耐摩耗性、耐汚染性、耐水性に

優れしかも光が当たらずとも長時間親水作用が維持される親水性薄膜及びその親水性薄膜を使用した車両用ミラー並びにガラス製品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】二酸化チタン薄膜からなる光触媒層を用いた親水性薄膜は、後述する二酸化チタン薄膜の光触媒作用（図10（A）乃至（C）の作用）により、二酸化チタン薄膜の表面と水との接触角がほぼ0°なり、二酸化チタン薄膜の表面が親水化されて水を全く弾かなくなる。この結果、二酸化チタン薄膜の表面において、曇止め、水による油污れの洗浄、降雨によるセルフクリーニング等の作用、すなわち親水作用を果たすことができる。なお、上述の二酸化チタン薄膜の光触媒作用におけるバンドギャップは約3eVであり、波長にすると約400nm、すなわち400nm以下の紫外線（紫外光）を当てることにより、上述の親水作用が働く。しかしながら、上述の二酸化チタン薄膜のみからなる光触媒層を用いた親水性薄膜は、二酸化チタン薄膜のみの光触媒作用により親水作用をなすので、光が当たらないと、上述の親水作用が低下してしまう問題がある。

【0003】そこで、光が当たらずとも長時間親水作用が維持される親水性薄膜が開発された。この親水性薄膜は、二酸化チタンと蓄水性物質とで混成された薄膜からなる光触媒層を用いたものである。以下、上述の二酸化チタンと蓄水性物質とで混成された薄膜からなる光触媒層を用いた親水性薄膜の親水作用について図10（A）乃至（D）を参照して説明する。

【0004】まず、二酸化チタン（ TiO_2 ）の表面においては、二酸化チタンの Ti^{4+} イオンが不飽和となって空気中の水分と化学結合して化学吸着水（OH）となり、この化学吸着水（OH）に水分子の代わりに空気中の疎水性分子（疎水的なガス分子）（R）が吸着している（図10（A）を参照）。

【0005】次に、光が当たると、二酸化チタン（ TiO_2 ）の光触媒作用により疎水性分子（R）が二酸化チタン（ TiO_2 ）の表面から分解除去されて、その二酸化チタン（ TiO_2 ）の表面には化学吸着水（OH）が露出する（図10（B）を参照）。

【0006】それと同時に、露出した化学吸着水（OH）に物理吸着水（ H_2O ）が結合して、二酸化チタン（ TiO_2 ）の表面に物理吸着水層が生成され、この結果、二酸化チタン（ TiO_2 ）の表面と水との接触角がほぼ0°なり、二酸化チタン（ TiO_2 ）の表面が親水化されて水を全く弾かなくなる。（図10（C）を参照）。この結果、曇止め、水による油污れの洗浄、降雨によるセルフクリーニング等の作用、すなわち親水作用をなす。なお、この図10（A）乃至（C）の作用は、上述の二酸化チタン薄膜のみからなる光触媒層を用いた親水性薄膜の親水作用とほぼ同様である。

【0007】そして、二酸化チタン（ TiO_2 ）と共に

光触媒層を構成するシリカ（二酸化ケイ素（ SiO_2 ））、酸化スズ、アルミナ等の蓄水性物質（a）がその構造中に水（ H_2O ）を取り込むことにより、二酸化チタン（ TiO_2 ）の表面における水（ H_2O ）分子層が安定化するので、光が当たらなくても長時間親水作用が維持される（図 10（D）を参照）。また、二酸化チタン（ TiO_2 ）の表面と水との接触角が大きくなって上述の親水作用が低下しても、再び光を当てることにより上述の親水作用が得られるので、この親水作用の効果が半永久的に持続することができる。

【0008】このように、上述の二酸化チタンと蓄水性物質とで混成された薄膜からなる光触媒層を用いた親水性薄膜は、光が当たらなくても長時間親水作用が維持され、しかも光を再び当てることにより親水作用の効果が半永久的に持続することができるので、この親水性薄膜を使用した車両用ミラー並びにガラス製品（通常のミラー、車両用のウインドウガラス、建物のウインドウガラス、水槽ガラス、コップ等）又はその他の製品に種々使用されている。

【0009】上述の二酸化チタンと蓄水性物質とで混成された薄膜からなる光触媒層を用いた親水性薄膜の技術は、例えば、「セラミックス」31（1996）No. 10（平成8年10月1日発行）第837～840頁、また「ニューセラミックス」（1997）No. 2（平成9年1月25日発行）、第45～48頁に記載されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上述の従来の二酸化チタンと蓄水性物質とで混成された薄膜からなる光触媒層を用いた親水性薄膜は、二酸化チタン薄膜が表面に露出しているので、耐摩耗性、耐汚染性、耐水性に問題がある。

【0011】本発明の目的は、耐摩耗性、耐汚染性、耐水性に優れしかも光が当たらなくても長時間親水作用が維持される親水性薄膜及びその親水性薄膜を使用した車両用ミラー並びにガラス製品を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、二酸化チタン薄膜、又は二酸化チタンと金属化合物とで混成された薄膜からなる光触媒層の表面に、金属化合物薄膜からなる

トップ層が積層されてなることを特徴とする。

【0013】この結果、本発明の親水性薄膜及びその親水性薄膜を使用した車両用ミラー並びにガラス製品は、二酸化チタン薄膜、又は二酸化チタンと金属化合物とで混成された薄膜からなる光触媒層の表面に積層された金属化合物薄膜からなるトップ層により、耐摩耗性、耐汚染性、耐水性が向上される。しかも、二酸化チタンと混成された金属化合物またトップ層の金属化合物は、蓄水性物質であるから、光が当たらなくても長時間親水作用が維持される。特に、二酸化チタン薄膜のみからなる光触

媒層であっても、暗闇での親水作用が長時間維持される。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の親水性薄膜及びその親水性薄膜を使用した車両用ミラー並びにガラス製品の実施の形態を添付図面を参照して説明する。

【0015】図1において、11は本発明品1であって、本発明の親水性薄膜を使用した車両用ミラー（又は通常のミラー）である。この本発明の親水性の車両用ミラー11は、ガラス基材1と、前記ガラス基材1の一面に積層された反射膜2と、前記ガラス基材1の他面に積層されたベース層3と、前記ベース層3の表面に積層された光触媒層4と、前記光触媒層4の表面に積層された金属化合物薄膜からなるトップ層5とを備える。

【0016】次に、この本発明の親水性の車両用ミラー11の製造例について説明する。まず、ガラス基材1を真空槽（図示せず）内にセットし、真空槽内を 3×10^{-3} Paまで真空排気し、その後ガラス基材1の一面に反射膜2としての膜厚75 nmのクロム（Cr）膜をスパッタリング法で積層する。それから、上述の真空槽内を大気圧に開放し、その後上述のガラス基材1及び反射膜2を反転させて真空槽内にセットする。その真空槽内を 3×10^{-3} Paまで真空排気すると同時に、そのガラス基材1をヒーターにより360℃まで加熱し、その後ガラス基材1の他面に、ベース層3としての膜厚120 nmの二酸化ケイ素（ SiO_2 ）薄膜、光触媒層4としての膜厚220 nmの二酸化チタン（ TiO_2 ）薄膜、トップ層5としての膜厚20 nmの二酸化ケイ素（ SiO_2 ）薄膜を、EB（エレクトロンビーム）蒸着法で、順次積層することにより、上述の親水性の車両用ミラー11が製造される。

【0017】図2において、12は本発明品2であって、本発明の親水性薄膜を使用したガラス製品（又は車両用ミラー）である。この本発明の親水性の車両用ミラー12は、ガラス基材1と、前記ガラス基材1の表面に積層されたベース層3と、前記ベース層3の表面に積層された光触媒層4と、前記光触媒層4の表面に積層された金属化合物薄膜からなるトップ層5とを備える。

【0018】次に、この本発明の親水性のガラス製品12の製造例について説明する。まず、ガラス基材1を真空槽（図示せず）内にセットし、真空槽内を 3×10^{-3} Paまで真空排気すると同時に、そのガラス基材1をヒーターにより360℃まで加熱し、その後ガラス基材1の表面に、ベース層3としての膜厚75 nmのクロム（Cr）膜、光触媒層4としての膜厚220 nmの二酸化チタン（ TiO_2 ）薄膜、トップ層5としての膜厚20 nmの二酸化ケイ素（ SiO_2 ）薄膜を、EB（エレクトロンビーム）蒸着法で、順次積層することにより、上述の親水性のガラス製品12が製造される。

【0019】図3において、13は本発明品3であって

て、本発明の親水性薄膜を使用したガラス製品（又は車両用ミラー）である。この本発明の親水性の車両用ミラー 12 は、ガラス基材 1 と、前記ガラス基材 1 の表面に積層されたベース層 3 と、前記ベース層 3 の表面に積層された光触媒層 4 と、前記光触媒層 4 の表面に積層された金属化合物薄膜からなるトップ層 5 とを備える。

【0020】次に、この本発明の親水性のガラス製品 13 の製造例について説明する。まず、ガラス基材 1 を真空槽（図示せず）内にセットし、真空槽内を 3×10^{-3} pa まで真空排気すると同時に、そのガラス基材 1 をヒーターにより 360°C まで加熱し、その後 EB（エレクトロンビーム）蒸着法で、ガラス基材 1 の表面に、ベース層 3 としての膜厚 75 nm のクロム（Cr）膜を積層し、次に、光触媒層 4 として、2つの蒸発源から一方は二酸化チタン（ TiO_2 ）薄膜を、他方は Ta_2O_5 を蒸発させて、混合比 $\text{TiO}_2 : \text{Ta}_2\text{O}_5 = 80 : 20$ の膜厚 250 nm の二酸化チタンと 1 種の金属化合物で混成された薄膜を積層し、それから、トップ層 5 としての膜厚 20 nm の二酸化ケイ素（ SiO_2 ）薄膜を積層することにより、上述の親水性のガラス製品 13 が製造される。

【0021】図 4 において、14 は従来品であって、従来の親水性薄膜を使用した車両用ミラー（又は通常のミラー）である。この従来の親水性の車両用ミラー 14 は、ガラス基材 1 と、前記ガラス基材 1 の一面に積層された反射膜 2 としてのクロム（Cr）膜と、前記ガラス基材 1 の他面に積層されたベース層 3 としての膜厚 120 nm の二酸化ケイ素（ SiO_2 ）薄膜と、前記ベース層 3 の表面に積層された光触媒層 4 としての膜厚 220 nm の二酸化チタン（ TiO_2 ）薄膜とを備える。

【0022】次に、図 5 において、上述の本発明品 1、本発明品 2、本発明品 3 と従来品、開発品（上述の二酸化チタンと蓄水性物質とで混成された薄膜からなる光触媒層を用いた親水性薄膜）との性能を比較検討してみる。

【0023】この図 5 から明らかなように、従来品は、上述のように、光が当たらないと親水作用が低下してしまい、また耐摩耗性、耐汚染性、耐水性において問題がある。また、開発品は、上述のように、光が当たなくても親水作用が持続される（「ニューセラミックス」（1997）No. 2（平成 9 年 1 月 25 日発行）、第 47 頁参照）が、耐摩耗性、耐汚染性、耐水性において問題がある。

【0024】これに対して、本発明品 1、本発明品 2、本発明品 3 は、共に、暗闇での親水作用の持続性、耐摩耗性、耐汚染性、耐水性において、従来品、開発品よりも優れている。すなわち、暗闇での親水作用の持続性は、本発明品 1、本発明品 2 において、二酸化チタン（ TiO_2 ）薄膜のみからなる光触媒層 4 に対して二酸化ケイ素（ SiO_2 ）薄膜からなるトップ層 5 が蓄水性

物質として作用し、また本発明品 3 において、二酸化チタン（ TiO_2 ）との混成で光触媒層 4 を構成する Ta_2O_5 が主として耐摩耗性向上のため硬度 UP の働きをなすと共に蓄水性物質として作用して、得られる。また、高耐摩耗性、高耐汚染性、高耐水性は、本発明品 1、本発明品 2、本発明品 3 において、二酸化ケイ素（ SiO_2 ）薄膜からなるトップ層 5 の作用により、得られる。

【0025】そして、上述の二酸化ケイ素（ SiO_2 ）薄膜からなるトップ層 5 の膜厚が厚ければ厚いほど上述の暗闇での親水作用の持続性、高耐摩耗性、高耐水性がより向上されて得られるが、後述するように、水滴に対する接触角の変化率が紫外線照射前後で小さくなり、表面汚染後の回復能力が減少して上述の高耐汚染性が低下する虞がある。

【0026】以下、高耐汚染性と暗闇での親水作用の持続性、高耐摩耗性、高耐水性と高耐汚染性とが両立できるトップ層の膜厚の厚さを、図 6 乃至図 9 を参照して検討してみる。図 6 において、10 はトップ層 5 の二酸化ケイ素（ SiO_2 ）薄膜を、種々（0 nm、10 nm、20 nm、30 nm、40 nm、50 nm、60 nm、70 nm、80 nm）変えた車両用ミラー（若しくは通常のミラー）である。

【0027】図 7（A）はトップ層 5 の二酸化ケイ素（ SiO_2 ）薄膜の各膜厚（nm）に対する太陽光照射前後の変化率（%）を示す。この図 7（A）から明らかなように、紫外線照射後の変化率は、膜厚 10～30 nm のものが二酸化チタン（ TiO_2 ）薄膜の表面（すなわち膜厚 0 nm のもの）における変化率よりも同等若しくはそれ以上となる。

【0028】また、図 7（B）はトップ層 5 の二酸化ケイ素（ SiO_2 ）薄膜の各膜厚（nm）に対する水滴の接触角（ $^{\circ}$ ）を示す。この図 7（B）において、○は 0.1 wt % オレイン酸アセトン溶液塗布初期接触角（室温で 15 分放置）を示し、●は紫外線照射後の接触角（紫外線照射条件は太陽光 $2.0 \sim 2.3 \text{ mW/cm}^2$ を 1 時間照射）を示す。

【0029】そして、ミラーとしての視認性は水との接触角が 20° 以下、好ましくは 10° 以下が良好であり、図 7（A）及び（B）に示すように、二酸化ケイ素（ SiO_2 ）薄膜のトップ層 5 を設けたものは初期から低い接触角が得られ、ミラーとして良好である。

【0030】なお、トップ層 5 の二酸化ケイ素（ SiO_2 ）薄膜の膜厚が 40 nm 以上となるものは、接触角の変化率が小さくなり、表面汚染後の回復能力が減少する虞がある。この結果、トップ層 5 の二酸化ケイ素（ SiO_2 ）薄膜の膜厚は 10～30 nm が最適である。

【0031】図 8 はトップ層 5 の二酸化ケイ素（ SiO_2 ）薄膜の膜厚が 0 nm のもの、10 nm のもの、20 nm のものにおいて、紫外線照射時間（hr）に対する

10

20

30

40

50

接触角(°)を示す。この図8において、●はトップ層5の二酸化ケイ素(SiO_2)薄膜の膜厚が0nmのものを示し、○はトップ層5の二酸化ケイ素(SiO_2)薄膜の膜厚が10nmのものを示し、△はトップ層5の二酸化ケイ素(SiO_2)薄膜の膜厚が20nmのものを示す。ここで、初期値は0.1wt%オレイン酸アセトン溶液塗布乾燥後による。また、紫外線照射条件はブラックライト(フナコシUVL-56)で6.5mW/cm²照射する(なお、紫外線強度はトプコン製のUVL-1で測定)。この図8から明らかなように、トップ層5があるものはオレイン酸に対して汚れ難いため、初期から接触角が小さく、また短時間で10°以下の接触角を示し、ミラーとして早期に視認性を確保することができる。

【0032】図9はトップ層5の二酸化ケイ素(SiO_2)薄膜の膜厚が0nmのもの、20nmのもの、60nmのものにおいて、暗室放置日数(日)に対する接触角(°)を示す。この図9において、●はトップ層5の二酸化ケイ素(SiO_2)薄膜の膜厚が0nmのものを示し、○はトップ層5の二酸化ケイ素(SiO_2)薄膜の膜厚が20nmのものを示し、△はトップ層5の二酸化ケイ素(SiO_2)薄膜の膜厚が60nmのものを示す。ここで、暗室放置は窓なし恒温槽中において放置する。なお、無風状態である。この図9から明らかなように、トップ層5の無いものは紫外線を遮断した後の接触角の上昇が大きく、これに対してトップ層5が20nmのものとは接触角の上昇が小さく、親水作用が長時間に亘って維持される。なお、トップ層60nmのものは図7に示すように、接触角の変化率が小さくなり、表面汚染後の回復能力が減少する虞がある。この結果、トップ層5の二酸化ケイ素(SiO_2)薄膜の膜厚は10~30nmが最適である。

【0033】なお、上述の実施の形態における光触媒層4は、二酸化チタン薄膜からなるもの、又は二酸化チタンと1種の金属化合物で混成された薄膜からなるものであるが、二酸化チタンと2種の金属化合物で混成された薄膜からなる光触媒層であっても良い。この二酸化チタンと1種又は2種の金属化合物で混成された薄膜からなる光触媒層において、1種の金属化合物としては、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 Ta_2O_5 、 La_2O_3 等がある。また、2種の金属化合物としては、 Al_2O_3 - ZrO_2 、 Al_2O_3 - Ta_2O_5 、 Al_2O_3 - SiO_2 等がある。

【0034】また、上述の実施の形態におけるトップ層5は、二酸化ケイ素薄膜からなるものであるが、単独又は複数又は混成の金属化合物薄膜からなるトップ層であっても良い。この単独又は複数又は混成の金属化合物薄膜からなるトップ層において、単独の金属化合物としては、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 Ta_2O_5 等がある。また、複数の

金属化合物としては、 Al_2O_3 - Y_2O_3 、 Al_2O_3 - Ta_2O_5 、 Al_2O_3 - TiN 、 Al_2O_3 - TiC 、 Al_2O_3 - SiC 、 SiO_2 - Al_2O_3 、 SiO_2 - Ta_2O_5 、 SiO_2 - TiN 、 SiO_2 - TiC 等がある。さらに、混成の金属化合物としては、上述の単独の金属化合物の組み合わせた混合物薄膜等がある。

【0035】さらに、上述の実施の形態において、ベース層3を設けたが、このベース層3は、次に積層される光触媒層4の密着力の向上、膜応力の緩和等の安定化に寄与すると共に、例えば、ガラス基材1がソーダガラスの場合、熱処理時にソーダガラス中のナトリウムイオンが光触媒層4に拡散し、光触媒作用を低下させる有害なイオンを防御する障壁として寄与するものである。ガラス基材1がソーダガラス以外のものであれば、必ずしも設ける必要はない。また、ベース層は上述のもの他、例えばミラー基板に高屈折率の反射層と低屈折率の反射層とを交互に多層積層した車両用ミラー(所謂カラーミラー)の場合の多層反射層等がある。

【0036】

【発明の効果】以上から明らかなように、本発明の親水性薄膜及びその親水性薄膜を使用した車両用ミラー並びにガラス製品は、耐摩耗性、耐汚染性、耐水性に優れ、しかも光が当たらなくても長時間親水作用が維持される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の親水性薄膜及びその親水性薄膜を使用した車両用ミラー並びにガラス製品の実施の形態を示した本発明品1の説明図である。

【図2】同じく本発明品2の説明図である。

【図3】同じく本発明品3の説明図である。

【図4】従来品の説明図である。

【図5】本発明品1、本発明品2、本発明品3と従来品、開発品との性能評価を示した説明図である。

【図6】トップ層の膜厚を種々変えたサンプルの説明図である。

【図7】(A)はトップ層の膜厚に対する太陽高照射前後の接触角の変化率を示した説明図、(B)はトップ層の膜厚に対する水滴の接触角を示した説明図である。

【図8】種々の膜厚のトップ層のサンプルにおいて、紫外線照射時間に対する接触角を示した説明図である。

【図9】種々の膜厚のトップ層のサンプルにおいて、暗室放置日数に対する接触角を示した説明図である。

【図10】(A)乃至(D)は二酸化チタンと蓄水性物質とで混成された薄膜からなる光触媒層を用いた親水性薄膜の親水作用を示した説明図である。

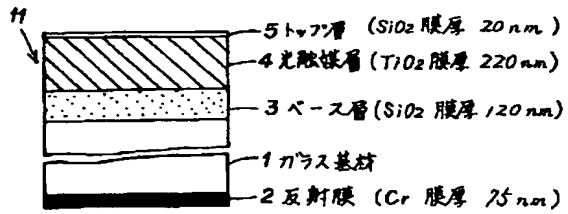
【符号の説明】

1…ガラス基材、2…反射膜、3…ベース層、4、41…光触媒層、5…トップ層、10…種々の膜厚のトップ層のサンプル、11…本発明品1、12…本発明品2、13…本発明品3、14…従来品。

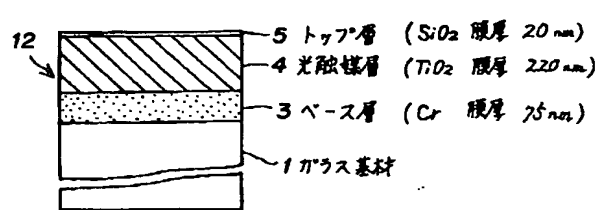
【図 1】

【図 2】

【図 1】



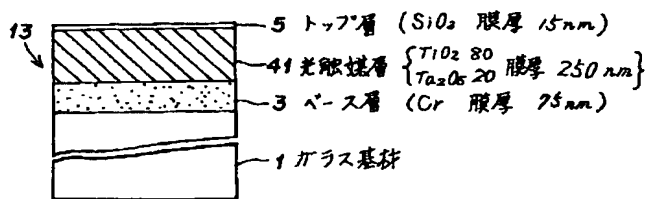
【図 2】



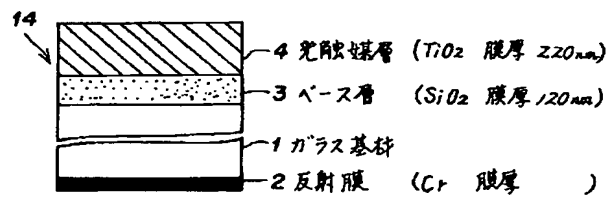
【図 3】

【図 4】

【図 3】

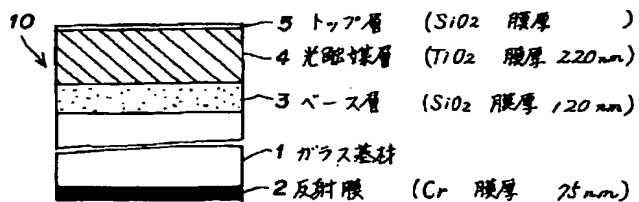


【図 4】



【図 6】

【図 6】



【図5】

【図5】

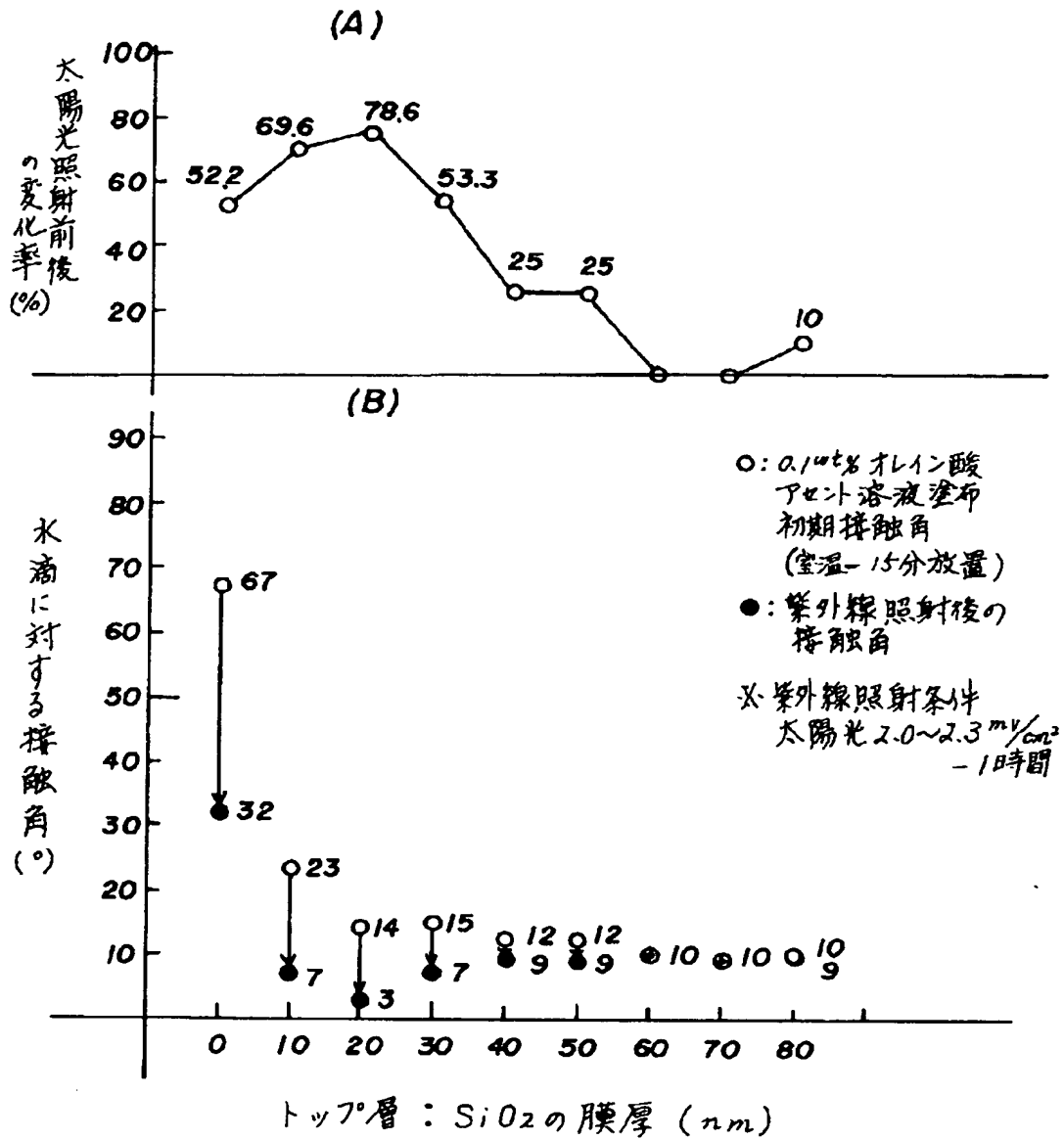
比較項目	条 件	従来品	発明品1	発明品2	発明品3	開発品
構造		図4参照	図1参照	図2参照	図3参照	図10(A)陸 (D)参照
成膜後の接融角	成膜後24hr後	81°	3°	4°	3°	発明品の成膜 後の時間不明
紫外線照射後の接融角	水銀灯(100W)-3分 (紫外線強度 20mW/cm ²)	12°	5°以下であって 測定不可	5°以下であって 測定不可	5°以下であって 測定不可	7°
耐摩耗性	トランプス試験 荷重 0.1kg/cm ² -5000回	×	○	○	○	×
耐汚染性	0.1wt%オレイン酸アトニ溶液 浸漬後引き上げ	67°	14°	13°	17°	64°
親水性維持	暗箱恒温槽-無風)中へ放置	1日で18°	7日で7.5°	7日で7.5°	7日で7.5°	1日で76°
耐水性	温水	×	○	○	○	×
	湿度	×	○	○	○	×

○:薄膜の剥れ、キズ、変色ナシ

×:薄膜の剥れ、キズが認められる

【図7】

【図7】

トップ層(SiO_2)膜厚変化に伴う接触角変化

【図8】

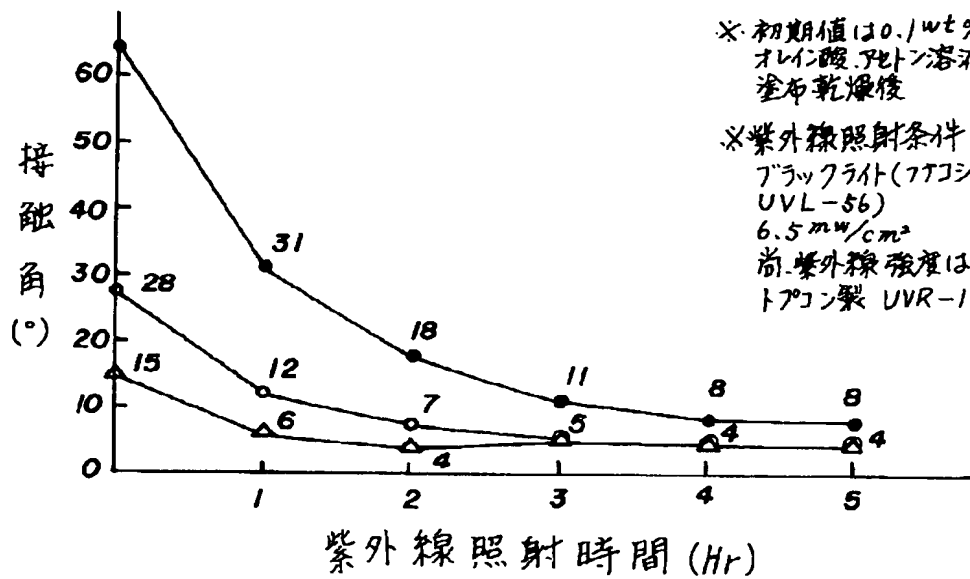
【図8】

紫外線照射時間と接触角変化

- : トップ層 SiO_2 0 nm
 ○ : " " 10 nm
 △ : " " 20 nm

※ 初期値は0.1wt%
 オレイン酸・アセトン溶液
 塗布乾燥後

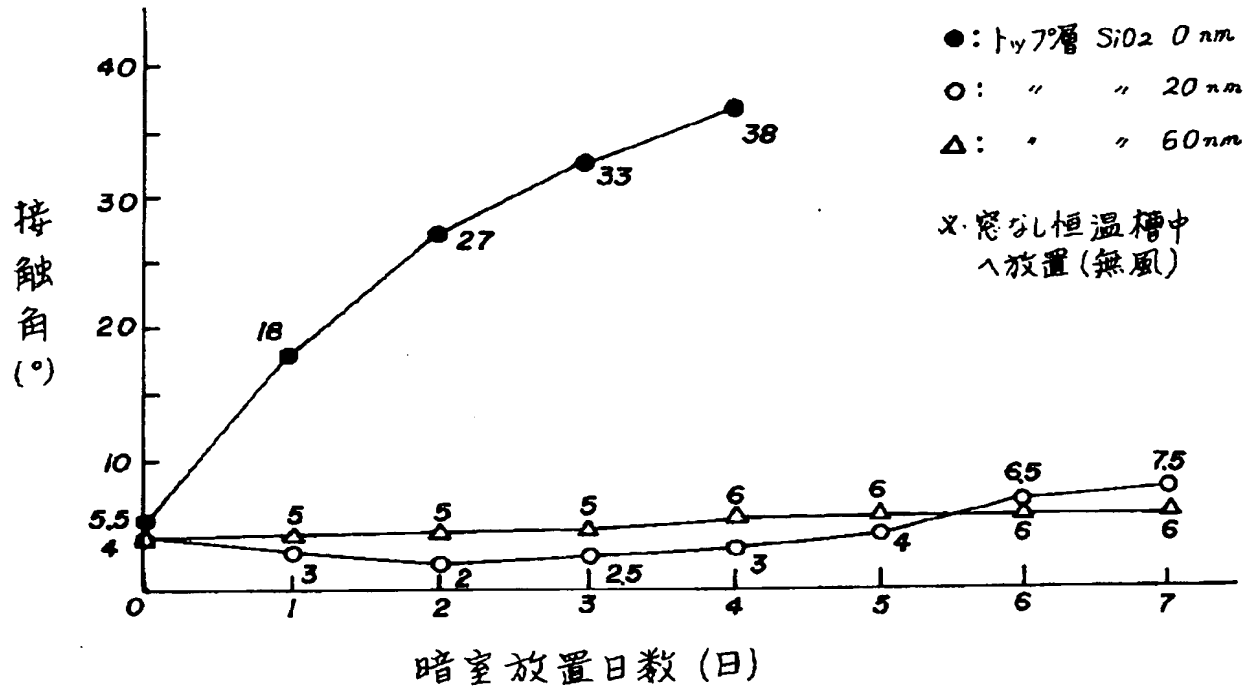
※ 紫外線照射条件
 ブラックライト(フッソ
 UVL-56)
 6.5 mW/cm^2
 前・紫外線強度は
 トアコン製 UVR-17 測定



【図9】

【図9】

親水性維持比較



【図10】

【図10】

